

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-044062

(43)Date of publication of application : 16.02.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
 C08F 2/48  
 C08L 79/08  
 C09D179/08  
 G03F 7/004  
 H01L 21/027

(21)Application number : 06-181660

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  
LTD

(22)Date of filing : 02.08.1994

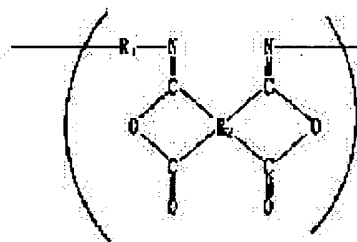
(72)Inventor : SAKURAI AKIHIKO  
NIWA KAZUAKI  
FUJIWARA HIDEETSU

## (54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

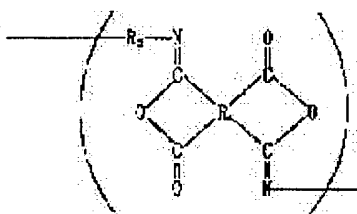
(57)Abstract:

PURPOSE: To form a patterned film made of a heat resistant polymer having imido rings and excellent in electrical and mechanical characteristics by incorporating specified polyisoimide and a compd. which assumes acidity under irradiation.

CONSTITUTION: Polyisoimide having units represented by formula I and/or formula II as principal repeating units and a compd. which assumes acidity when exposed (acid generating agent) are incorporated. In the formulae I, II, each of R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub> is a divalent alicyclic group or a divalent group contg. an organosiloxane skeleton and each of R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> is a tetravalent org. group. The polyisoimide is obtd. by preparing polyamic acid as a prepolymer and isoimidating it by dehydration ring closure with an isoimidating agent. Acetic anhydride is preferably used as the isoimidating agent.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# Hit List

[Clear](#)
[Generate Collection](#)
[Print](#)
[Fwd Refs](#)
[Bkwd Refs](#)
[Generate OACS](#)

Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.

☐ 1. Document ID: JP 08044062 A

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Feb 16, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-163805

DERWENT-WEEK: 199617

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Radiation-sensitive resin compsn. used to produce patterned film - comprises poly:iso:imide cpd., and cpd. showing acidic property on irradiation.

PRIORITY-DATA: 1994JP-0181660 (August 2, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 08044062 A</u>	February 16, 1996		012	G03F007/039

INT-CL (IPC): C08 F 2/48; C08 L 79/08; C09 D 179/08; G03 F 7/004; G03 F 7/039; H01 L 21/027

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Claims	KWIC	Draw De

[Clear](#)
[Generate Collection](#)
[Print](#)
[Fwd Refs](#)
[Bkwd Refs](#)
[Generate OACS](#)

Term	Documents
JP-08044062-\$	0
JP-08044062-A	1
JP-08044062-\$.DID..DWPI.	1
(JP-08044062-\$.DID.).DWPI.	1

Display Format: [CIT](#) [Change Format](#)

[Previous Page](#)

[Next Page](#)

[Go to Doc#](#)

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

**End of Result Set**

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Feb 16, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-163805

DERWENT-WEEK: 199617

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Radiation-sensitive resin compsn. used to produce patterned film - comprises poly:iso:imide cpd., and cpd. showing acidic property on irradiation..

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON GOSEI GOMU KK (JAPS)

PRIORITY-DATA: 1994JP-0181660 (August 2, 1994)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 08044062 A</a>	February 16, 1996		012	G03F007/039

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 08044062A	August 2, 1994	1994JP-0181660	

INT-CL (IPC): [C08 F 2/48](#); [C08 L 79/08](#); [C09 D 179/08](#); [G03 F 7/004](#); [G03 F 7/039](#); [H01 L 21/027](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08044062A

## BASIC-ABSTRACT:

A radiation-sensitive resin compsn. contains: (A)poly:isoimide which is mainly composed of a repeat unit formula (I) or (I'); and (B) a compound which shows an acidic property on irradiation.

R1, R3 = divalent alicyclic group or divalent group which contains an organosiloxane skeleton; and R2, R4 = quadrivalent organic group.

USE - This resin compsn. is used to produce a patterned film.

ADVANTAGE - The resulting patterned film comprises a high molecule having an imido ring and has high heat resisting properties, and excellent electric and mechanical characteristics. This film serves as it is or can be used as an insulating material. In forming a patterned film, high contrast is attained.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08044062A

## EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A26 A89 G06 L03 P84 U11

CPI-CODES: A05-J02; A12-L02E; G06-D04; G06-F03C; G06-F03D; L04-C05;

EPI-CODES: U11-A06A;

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-44062

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
C 0 8 F 2/48	MDM			
C 0 8 L 79/08	L R B			
C 0 9 D 179/08	P L X			

H 0 1 L 21/ 30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-181660

(22) 出願日 平成6年(1994)8月2日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 櫻井 明彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 丹羽 一明

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 藤原 秀悦

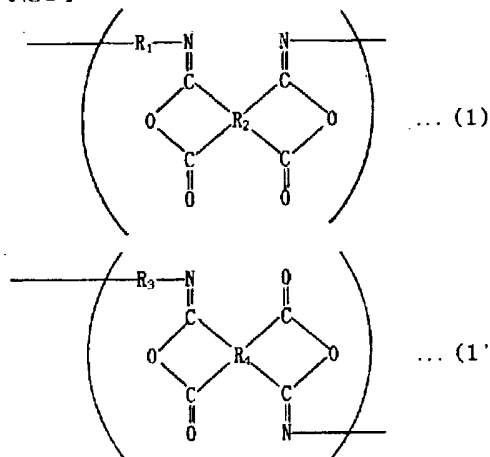
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) 下記式(1)および/または(1')  
【化1】



(上記式において、R<sub>1</sub> および R<sub>3</sub> は 2 価の脂環族基またはアルガノシロキサン骨格を含む 2 価の基を、R<sub>2</sub> およ

び R<sub>4</sub> は 4 価の有機基を示す。) で示される単位を主たる繰返し単位とするポリイソイミドと、(B) 放射線の照射により酸性を呈する化合物とを含有する感放射線性樹脂組成物。

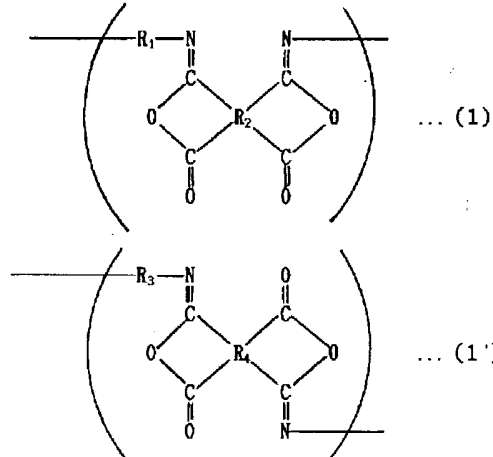
【効果】 本発明の感放射線性樹脂組成物から形成されるパターン状膜はイミド環を有する高分子から構成されているので、耐熱性、電気的特性および機械適特性に優れ、パターン状膜として機能すると共にそのまま絶縁材として用いることができる。しかも上記パターン状膜を形成する際、膜減りの問題が著しく改善されており、コントラストも良好である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記式(1)および/または(1')

【化1】



(上記式(1)および/または(1')中、R<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>は、同一または異なって、2価の脂環族基またはオルガノシロキサン骨格を含む2価の基を示し、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>は、同一または異なって、4価の有機基を示す。)で示される単位を主たる繰り返し単位とするポリイミドと、(B)放射線の照射により酸性を呈する化合物とを含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、パターン成形後の膜減り、すなわち、膜厚の減少が少く、コントラストが良好な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の層間絶縁膜および保護膜には耐熱性および電気特性に優れたポリイミド樹脂が用いられている。ポリイミド樹脂を用いて層間絶縁膜などを形成する場合、例えば以下の手順で行われる。すなわち、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミク酸の溶液を基板の表面上に塗布し、これを加熱処理することによりポリイミド膜を形成する。次いでポリイミド膜表面上に感放射線性膜を設け、放射線の照射(以下「露光」という。)および現像により所定のパターンを形成した後、下地のポリイミド膜の選択エッチングを行うことにより、所定のパターンを有するポリイミド膜を得る。

【0003】しかし、このようなプロセスは工程が煩雑である。そこで、感放射線性膜によって形成されるパターン状膜をそのまま絶縁材料として用いることができる耐熱性感光材料の開発が望まれている。

【0004】このような耐熱性感光材料として、ポリイミドの前駆体を用いた感光性樹脂が良く知られている。例えばポリイミド前駆体を用いるものとして、ポリアミ

2

ク酸にエステル結合やイオン結合を介してメタクリロイル基を導入したもの(特開昭56-38038号公報)が知られている。この場合、画像形成後に高温処理を行いポリアミク酸を脱水閉環させてポリイミドのパターンを得るが、この際の脱水による膜減りが問題となる。

【0005】

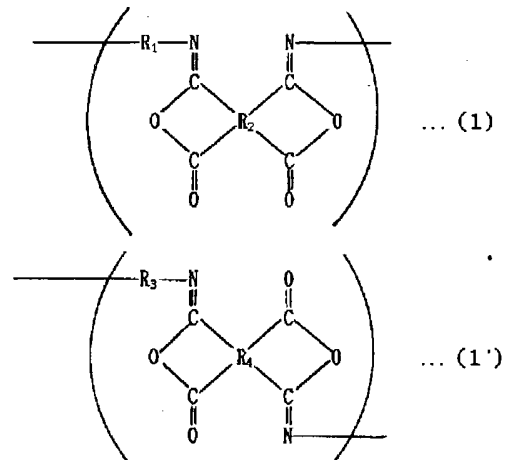
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性のイミド環を有する高分子から構成される電気的特性および機械的特性に優れたパターン状膜を形成し得る感放射線性樹脂組成物を提供することである。本発明の他の目的は、パターン状膜を形成した後に、イミド環を有する高分子から構成されるパターン状膜をそのまま絶縁材料として用いることを可能とする感放射線性樹脂組成物を提供することである。本発明の更なる他の目的は、パターン状膜を形成するときに膜減りの問題が改善されかつ、コントラストが良好な感放射線性樹脂組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A) 下記式(1)および/または(1')

【0007】

【化2】



【0008】(上記式(1)および/または(1')において、R<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>は、同一または異なって、2価の脂環族基またはオルガノシロキサン骨格を含む2価の基を示し、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>は、同一または異なって、4価の有機基を示す。)で示される単位を主たる繰り返し単位とするポリイミド(以下、単に「ポリイミド」という。)と、(B)露光により酸性を呈する化合物(以下、「酸発生剤」という。)とを含有する感放射線性樹脂組成物が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

【0009】以下、本発明を詳述するが、それにより本発明の他の目的、構成、利点および効果が明らかとなる

う。

【0010】本発明の感放射線性樹脂組成物中のポリイソイミドを構成する前記式(1)および/または(1')で示される繰り返し単位において、 $R_1$ および $R_3$ は、同一または異なって、2価の脂環族基またはオルガノシロキサン骨格を含む2価の基を示す。 $R_1$ および \*

\*  $R_3$ が2価の脂環族基である場合、本発明の感放射線性樹脂組成物が溶媒に容易に溶解するため成型加工性が優れたものとなる。2価の脂環族基の具体例として、下記式(2)~(8)

【0011】

【化3】

.....(2)

.....(3)

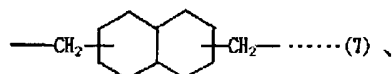
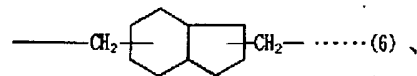
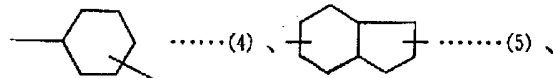
(上記式(3)中、Xは  $(CH_2)_m$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}S-$ 、 $-\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}C-$

または  $-\overset{R_6}{\underset{R_5}{\underset{|}{C}}}-$  を示す。ここで、mは1~4の整数であり、

$R_5$ および $R_6$ は、同一または異なって、水素原子またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~6のアルキル基を示し、かつ $R_5$ および $R_6$ の少なくともいずれか1つは該アルキル基である。)

【0012】

※ ※【化4】



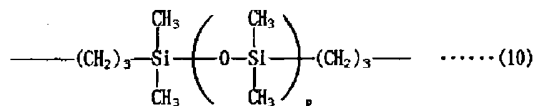
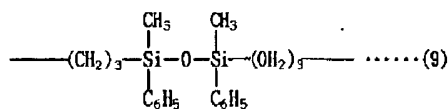
【0013】で示される2価の脂環族基を挙げることができ、好ましくは炭素数4~20の前記式(2)~(8)で示される2価の脂環族基を挙げることができる。また、オルガノシロキサン骨格を含む2価の基の具★

★体例として、下記式(9)~(13)

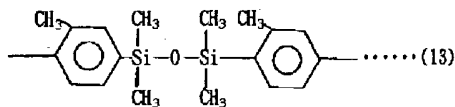
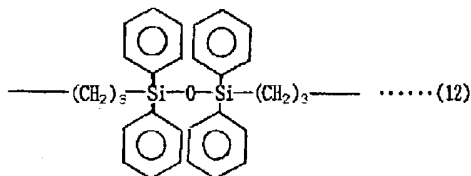
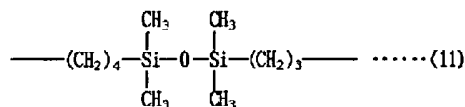
40 【0014】

【化5】





(式中、Pは1~8の整数を示す。)



【0015】で示されるオルガノシロキサン骨格を含む基を挙げることができる。これらの2価の脂環族基およびオルガノシロキサン骨格を含む基のなかでも、前記式(3)および(4)で示される基がより好ましく、前記式(3)においてXがメチレン基である基および前記式(4)で示される基が特に好ましい。

【0016】本発明で用いられるポリイソイミドにおいて、複数存在するR<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>は、各々について異なる2種以上の2価の脂環族基またはオルガノシロキサン骨格を含む基であることができる。

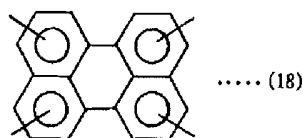
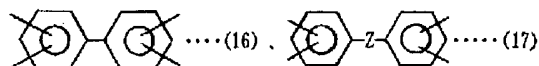
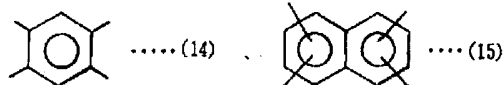
【0017】前記式(1)および(1')中、R<sub>2</sub>および\*

\* R<sub>4</sub>は前述のとおり、同一または異なり、4価の有機基を示し、例えば4価の芳香族基、4価の脂環族基を挙げることができる。

【0018】前記式(1)および(1')のR<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>における4価の芳香族基の好ましい具体例として、下記式(14)~(18)で示されるものを挙げることができ、さらに好ましくはこれらのうち炭素数が6~20のものである。

【0019】

【化6】



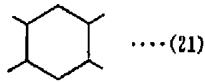
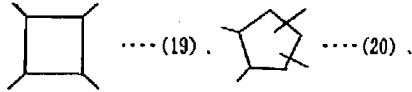
【0020】(前記式(17)中、Zは、前記式(3)※50※のXと同じ2価の基を示す。)

7

【0021】前記式(1)の $R_2$ および式(1')の $R_4$ における、4価の脂環族基の好ましい具体例として、下記式(19)～(23)で示されるものを挙げることができる、さらに好ましくはこれらのうち炭素数が4～6のものである。

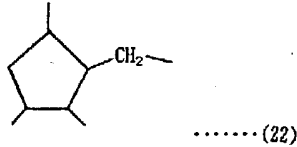
【0022】

【化7】



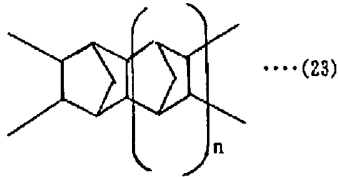
【0023】

【化8】



【0024】

【化9】



8

【0025】(前記式(23)中、 $n$ は0または1である。)

【0026】 $R_2$ および $R_4$ として特に好ましいものとして前記式(17)で示される4価の基の中で $Z$ が $-SO_2-$ 、 $-CO-$ あるいはヘキサフルオロイソプロピリデンである基を挙げることができる。

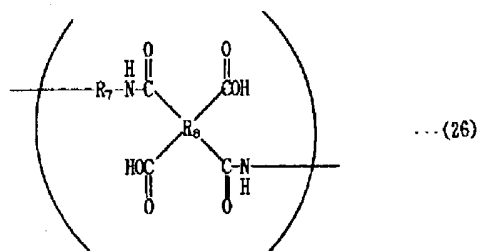
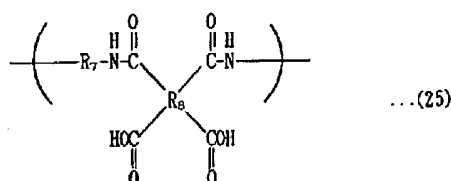
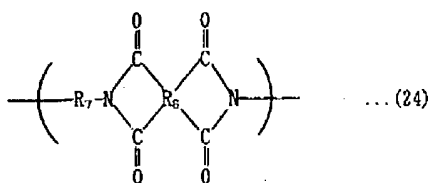
【0027】さらに、本発明で用いられるポリイソイミドにおいて、式(1)および(1')で示される繰り返し単位の $R_2$ と $R_4$ が前記式(17)で示される4価の基の中で $Z$ が $-CO-$ 、 $-SO_2-$ あるいはヘキサフルオロイソプロピリデンである基であり、そして $R_1$ と $R_3$ が、式(3)で示される2価の基の中で $X$ が $-CH_2-$ である基であることが極めて好ましい。

【0028】本発明で用いられるポリイソイミドは、前記式(1)および/または(1')で示される繰り返し単位から主としてなり、好ましくはこれらの繰り返し単位を全繰り返し単位の少なくとも50モル%、より好ましくは少なくとも70モル%含有する。

【0029】さらに本発明で用いられるポリイソイミドは、通常式(1)および/または(1')で示される繰り返し単位と共に、下記式(24)～(26)

【0030】

【化10】



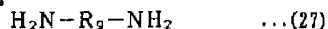
【0031】(前記式(24)～(26)中、R<sub>7</sub>は前記式(1)および式(1')のR<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>の場合と同意であり、R<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>について記載したことが好ましい態様を含めて適用され得る。また前記(24)～(26)中のR<sub>8</sub>は、前記式(1)および式(1')のR<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>と同意であり、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>について記載したことが好ましい態様を含めて適用され得る。)などで示される繰り返し単位を含有することができる。

【0032】前記式(24)～(26)で示される繰り返し単位の含有量は、好ましくはポリイソイミド中の全単位の0.01～50モル%であり、より好ましくは0.1～30モル%、さらに好ましくは0.1～20モル%である。

【0033】また、本発明で用いられるポリイソイミドは、N-メチルピロリドン中、0.5g/dlの濃度で30℃で測定した際の固有粘度が0.1～20dl/gであり、好ましくは0.1～10dl/gである。本発明の感放射線性樹脂組成物に用いられるポリイソイミドは、下記式(27)

【0034】

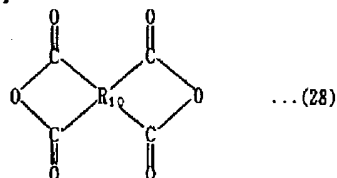
【化11】



【0035】(上記式(27)中、R<sub>9</sub>は、前記式(1)および(1')のR<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>の場合と同意であり、R<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>について記載したことが好ましい態様を含めて適用され得る。)で示されるジアミンと、下記式(28)

【0036】

\*【化12】



30 【0037】(上記式(28)中、R<sub>10</sub>は、前記式(1)および(1')のR<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>の場合と同意であり、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>について記載したことが好ましい態様を含めて適用され得る。)で示されるテトラカルボン酸二無水物とを適切な溶媒(以下、「重合溶媒」という。)中で反応させて、まず前駆重合体であるポリアミク酸を調製し、引き続き脱水閉環せしめてイソイミド化することにより製造することができる。

40 【0038】前駆重合体を調製する際、前記式(28)で示されるテトラカルボン酸二無水物1モルに対して、前記式(27)で示されるジアミンは0.8～1.2モル程度用いられる。

【0039】テトラカルボン酸二無水物とジアミンの重合溶媒に対する使用量は、種々の条件に応じて適宜設定しうるが、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの合計した重量が、全溶液重量に対し、通常、1～50重量%、好ましくは2～30重量%である。反応温度は、通常、80℃以下、好ましくは0～60℃である。また反応時間は、通常、1～200時間である。

【0040】ここで用いる重合溶媒としては、テトラカルボン酸二無水物およびジアミンに対して不活性であ

11

り、かつこれらを溶解せしめるものが用いられ得る。好ましく用いられる重合溶媒は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンの如きアミド系溶媒；ピリジン、ピコリン、ルチジン、キノリン、イソキノリンの如き複素環系溶媒；フェノール、クレゾールの如きフェノール系溶媒；またはジメチルスルホキシドの如き非プロトン系極性溶媒である。これらは単独で使用する事ができ、また2種以上併用することもできる。なお、上記重合溶媒に対して、ベンゼン、トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素；ジオキサンの如きエーテルなどの溶剤を混合して用いることもできる。

【0041】本発明の感放射線性樹脂組成物に用いるポリイソイミドは、かくして得られる前駆重合体をイソイミド化剤を用いて脱水閉環せしめてイソイミド化することによりポリイソイミドとして得られる。用いることのできる好ましいイソイミド化剤として、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸の如き酸無水物；ホスゲン、塩化チオニル、塩化トシルの如き塩化物；三塩化リン、亜リン酸トリフェニル、ジエチルリン酸シアニドの如きリン化合物；N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミドの如きN,N-2置換カルボジイミドなどを挙げる事ができる。これらのうち、特に無水酢酸が好ましい。これらのイソイミド化剤は、使用するテトラカルボン酸無水物およびジアミンの種類により適宜選択して用いる。なお、これらのイソイミド化剤は、例えば前駆重合体100重量部に対して10~600重量部用いることが好ましい。

【0042】さらにまた、脱水閉環の進行を容易にするために、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンの如き三級脂肪族アミン；N,N-ジメチルアニリン、1,8-ビス

12

(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレンの如き芳香族アミン；ピリジン、ルチジン、キノリン、イソキノリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセンの如き複素環式化合物などを促進剤として、例えば前駆重合体100重量部に対して10~400重量部を前記イソイミド化剤と併用して用いることができる。

【0043】脱水閉環せしめることによるイソイミド化は、前記イソイミド化剤および必要に応じて前記促進剤を前駆重合体を含む重合触媒と混合し反応させることにより実施される。この反応は0~100℃の温度において行うのが好ましく、さらに好ましくは0~60℃の温度である。

【0044】かくして得られたポリイソイミドの溶液から0~150℃の温度で、常圧ないし減圧下に溶剤の除去を行うことによって、目的とするポリイソイミドを回収することができる。また充分に脱水、乾燥させた大過剰の活性水素を持たないジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルの如きエーテル系溶媒；メチルエチルケトン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン系溶媒などの貧溶媒中にこのポリイソイミド溶液を注いで再沈操作によってもポリイソイミドを回収することができる。

【0045】本発明の感放射線性樹脂組成物は、前記式(1)および/または(1')で示される繰返し単位を主成分とするポリイソイミドと共に酸発生剤を含む。

【0046】酸発生剤としては、下記式(Q-1)~式(Q-18)で示されるキノンジアジド化合物を挙げる事ができる。

【0047】

【化13】

10

20

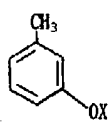
30

(8)

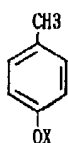
特開平8-44062

13

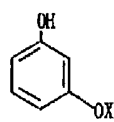
14



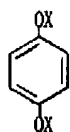
(Q-1)



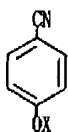
(Q-2)



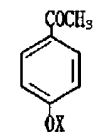
(Q-3)



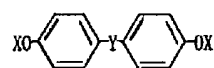
(Q-4)



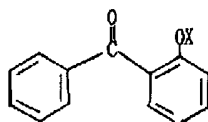
(Q-5)



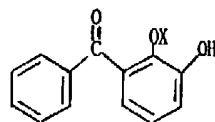
(Q-6)



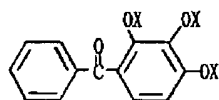
(Q-7)



(Q-8)



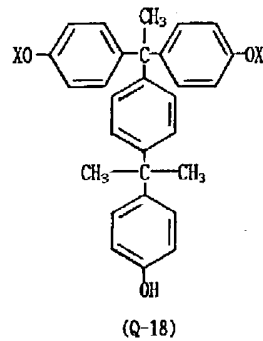
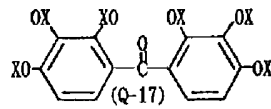
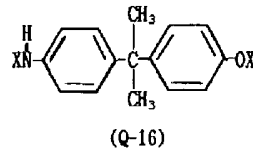
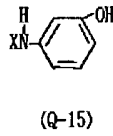
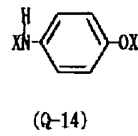
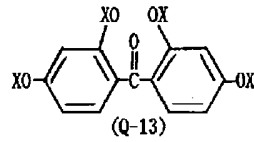
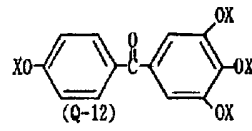
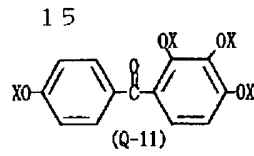
(Q-9)



(Q-10)

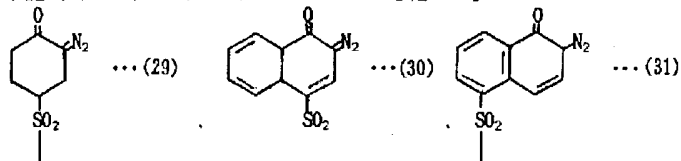
【0048】

\* \* 【化14】

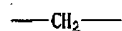
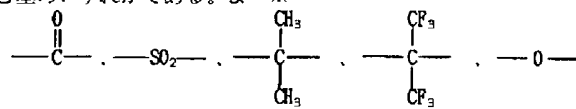


【0049】(上記式(Q-1)～式(Q-18)中、  
Xは水素原子あるいは下記式(29)～(31)

\*【0050】  
【化15】



【0051】で示されるキノンジアジド骨格を含む基の 40※た、上記式(Q-7)中、Yは下記式  
いずれかを示す。但し、式(Q-1)～式(Q-18) 【0052】  
で示される化合物において、少なくとも1個のXは上記 【化16】  
のキノンジアジド骨格を含む基のいずれかである。ま ※



17

【0053】で示される二価の基のいずれかである。) 【0054】酸発生剤としては、前記式(Q-1)~式(Q-18)においてXが前記式(31)であるものが特に好ましい。

【0055】これらの酸発生剤は、露光後の加熱による膜減りをより小さく抑え、かつコントラストをより良好に維持する観点から、前記ポリイソイミド100重量部に対し5~50重量部、特に5~30重量部配合することが好ましい。また酸発生剤に放射線のエネルギーを吸収してそのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の発生量を増加させる作用を示す増感剤を組み合わせることができる。

【0056】本発明の感放射線樹脂組成物によりパターン状膜が形成される理由は以下のように推定される。すなわち、アルカリ不溶性の酸発生剤は露光によりケテンを経てアルカリ可溶性のインデンカルボン酸へと変化する。酸発生剤を含む本発明の感放射線樹脂組成物は露光によってアルカリ性の水溶液に溶けやすくなる。また、インデンカルボン酸へと変化した酸発生剤は酸性を呈するようになり、その結果ポリイソイミドのポリアミック酸への分解が一層促進される。以上のようにして、露光部と未露光部との溶解性に差が生じ、現像液の種類に応じた有効な現像が可能となる。

【0057】以上説明したポリイソイミドおよび酸発生剤を用いてパターン状膜を形成する方法を以下に説明する。

【0058】まず、ポリイソイミド、酸発生剤および溶剤からなる溶液(以下、単に「感光液」という。)が調製される。この感光液は前駆重合体を調製する際に用いられた重合溶媒をそのまま含むことができる。

【0059】溶剤としては、前記重合溶媒に加えて、クロロホルム、ジクロロメタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼンの如きハロゲン系溶剤;アニソール、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルの如きエーテル系溶剤;エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、酢酸イソアミル、酢酸エチルの如きエステル系溶剤などを挙げることができる。これらの溶剤は単独であるいは併用して用いることができる。

【0060】感光液の固形分濃度は、1~70重量%、特に3~50重量%となるように調整されるのが好適

18

である。この感光液を、ガラス基板、シリコンウエハー、銅張り積層板などの支持基板上に回転塗布、浸漬、噴霧などの手段で塗布し、例えば50~110℃で乾燥して塗膜とする。

【0061】塗膜の膜厚は、塗布手段、感光液の固形分濃度、粘度などにより1~200μmの範囲で調節することができるが、3~50μmとなるように塗布するのが適切である。次いで、塗布した塗膜を乾燥した後にパターンマスクを通して露光し、露光後所望に応じて100~200℃で1~10分間程度、後加熱を行う。露光の際の放射線としては紫外線、可視光線、電子線、X線、遠紫外線などを用いることができる。その後、露光部分を現像液で溶解除去することによりポジ型のパターン状膜が得られる。

【0062】前記現像液としては、ポリイソイミドの前駆重合体を調製するのに用いた重合溶媒を包含して、感光液を調製する際に用いられる、既に述べた溶剤を挙げることができる。これらにより現像されたパターン状膜はネガ型になる。これらの重合溶媒を包含する溶剤は単独であるいは2種以上併用して現像液として用いることができる。さらにこれらの重合溶媒を包含する溶剤と前駆重合体(ポリアミック酸)の貧溶媒(例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、トルエン、キシレン、メチルセロソルブ、水など)との混合溶液も現像液として用いることができる。

【0063】加えてモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウムなどの塩基性化合物の水溶液、あるいは前記溶剤との混合溶液も現像液として用いることができる。ここで、塩基性化合物の水溶液の濃度は、通常、0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%である。上記貧溶媒あるいは塩基性化合物の水溶液を前記溶剤と混合する場合の使用量は、前記溶剤100重量部に対して90重量部以下である。

【0064】現像により形成されたパターン状膜は、リンス液によりリンスされ、現像液が除去される。リンス液としては、現像液と混和性のよい溶媒、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルセロソルブ、水などが用いられる。これらは単独でまたは2種以上を併用することができる。このようにして得られるパターン状膜は、更に150~450℃の加熱処理により、イソイミド環がイミド環へと転位することによって耐熱性を有するパターン状膜となる。

【0065】

【実施例】以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるもの

ではない。なお、実施例中の%は重量基準である。

#### 【0066】実施例1

内容積200mlのフラスコを乾燥し、次いでフラスコ内を窒素パージしながら、脱水したN-メチルピロリドン(以下、「NMP」と略す。)50gを加えた。このNMPの含有水分量は8ppmであった。これに、ジアミノジクロヘキシルメタン(以下、「DADCM」と略す。)4.2072g(0.020mol)を添加し、テフロン製の攪拌翼により攪拌して全量を溶解した。次いで3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン二無水物(以下、「BTDA」と略す。)6.4444g(0.020mol)を、フラスコ内を攪拌しながら添加した。その後室温で24時間攪拌し、ポリアミック酸溶液を得た。

【0067】このポリアミック酸溶液にNMP20gを加えて希釈した後、フラスコ内に窒素をパージしながら、無水酢酸14.293g(0.14mol)とピリジン17.402g(0.22mol)を30分間で滴下した。滴下完了後、室温にて6時間攪拌し脱水閉環によるイソイミド化を行った。その後、この溶液を十分に脱水を行ったメチルイソブチルケトン2000mlに徐々に加えポリマーを沈澱させた。沈澱したポリマーを分離採取し、60℃の真空乾燥機中で10時間乾燥することにより、前記式(1)および/または(1')で示される繰返し単位を97.9モル%および前記式(24)~(26)で示される単位を2.1モル%有する白色のポリイソイミド7.0gを得た。得られたポリイソイミドの固有粘度(NMP溶媒中、30℃で測定)は0.52dl/gであった。

【0068】得られたポリイソイミド2.0gをNMP14.0gに溶解し、さらに酸発生剤として2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(以下「Q-10-1」と略す)0.4g(ポリイソイミド100重量部に対して20重量部に相当する量)を加え、均一な感光液とした。この感光液をシリコンウェハー上にスピンコートし、90℃で乾燥して膜厚7.0μmの塗膜を得た。このときの膜厚を初期膜厚という。

【0069】この塗膜に、パターンマスクを介して高圧水銀灯からの紫外線を400mJ/cm<sup>2</sup>照射した。その後、100℃で5分間加熱した後、3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。現像後、水でリンスを行い、乾燥したところ、鮮明なパターン状膜が得られた。

【0070】次いで、このパターン状膜を窒素雰囲気下300℃、5分間熱処理を行った。熱処理後の膜厚を測定したところ、膜厚は5.1μmであり、残存膜厚率(初期膜厚に対する熱処理後の膜厚の割合)は73%であった。

#### 【0071】実施例2~4

実施例1において、BTDAの代わりに表1に示したテトラカルボン酸二無水物0.020molを用いた以外は実施例1と同様の条件でポリアミック酸溶液を得、次いで脱水閉環によるイソイミド化を行い、表1に示した固有粘度のポリイソイミドを得た。なお、ポリイソイミド全単位中の式(1)および/または(1')で示される単位の割合(%)は表1に示すとおりであった。以下、実施例1と同様にして表1に示した酸発生剤(ポリイソイミド100重量部に対して20重量部に相当する量)を加え、均一な感光液を調製し、シリコンウェハー上にスピンコートし乾燥、露光、加熱および現像を行い、さらに加熱処理を行った。残存膜厚率を表1に示した。

#### 【0072】実施例5

実施例1において、DADCMの代わりに1,4-シクロヘキサンジアミン(以下「CHDA」と略す。)0.02molを用いた以外は実施例1と同様の条件でポリアミック酸溶液を得、次いで脱水閉環によるイソイミド化を行い表1に示したポリイソイミドを得た。以下、実施例1と同様にして表1に示した酸発生剤(ポリイソイミド100重量部に対して20重量部に相当する量)を加え、均一な感光液を調製し、シリコンウェハー上にスピンコートし乾燥、露光、加熱および現像を行い、さらに加熱処理を行った。残存膜厚率を表1に示した。

【0073】表1に用いられている略号は以下のとおりである。

酸無水物

BTDA: 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

6FDA: 4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物

DSDA: 3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

BPDA: 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

脂環族ジアミン

DADCM: 4,4'-ジアミノジクロヘキシルメタン

CHDA: 1,4-シクロヘキサンジアミン

酸発生剤

Q-10-1: 2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル

Q-11-1: 2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル

Q-18-1: 1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチル}エチルフェニル]エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル

#### 50 【0074】



【表1】

表1 ポリイソイミド感光材の残存膜厚率

実施例	テトラカルボン酸無水物	脂環族ジアミン	ポリイソイミド全単位中の式(1)および/または(1)'で示される単位の割合(%)	ポリイソイミドの固有粘度(dℓ/g)	酸発生剤	初期膜厚(μm)	残存膜厚率(%)
1	BTDA	DADCM	97.9	0.52	Q-10-1	7.0	73
2	6FDA	DADCM	99.5	0.58	Q-18-1	7.5	77
3	DSDA	DADCM	95.8	0.51	Q-11-1	6.8	79
4	BPDA	DADCM	96.9	0.56	Q-11-1	7.2	78
5	BTDA	CHDA	97.7	0.48	Q-10-1	6.2	76

【0075】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物から形成されるパターン状膜は耐熱性のイミド環を有する高分子から構成されているので、電気的特性および機械的特性に優れ、そのまま絶縁材料として用いることができる。しかも上記パターン状膜を形成する際、膜減りの問題が著しく改善されており、コントラストも良好である。

【0076】以上詳述した本発明の感放射線性樹脂組成物の好ましい態様およびこの感放射線性樹脂組成物を用いたパターン状薄膜の形成方法について以下に付記する。

1. 前記式(1)および(1')におけるR<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>が前記式(3)で示される2価の脂環族基および/またはシクロヘキシレンである感放射線性樹脂組成物。

2. 前記式(1)および(1')におけるR<sub>2</sub>とR<sub>4</sub>が、Zが-SO<sub>2</sub>-、-CO-あるいはヘキサフルオロイソピリデンである前記式(17)で示される4価の有機基である感放射線性樹脂組成物。

3. ポリイソイミド中の全単位中に、前記式(1)および/または(1')で示される繰り返し単位が50モル\*

\*%以上、より好ましくは70モル%を以上占める感放射線性樹脂組成物。

4. 放射線の照射により酸性を呈する化合物(酸発生剤)が1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル類である感放射線性樹脂組成物。

5. ポリイソイミド100重量部に対して酸発生剤が5〜50重量部、より好ましくは5〜30重量部配合されている感放射線性樹脂組成物。

6. 感放射線性樹脂組成物が溶媒を含み均一な溶液状である感放射線性樹脂組成物。

7. 固形分濃度が1〜70重量%、より好ましくは3〜50重量%である上記8に記載の溶液状の感放射線性樹脂組成物。

8. 感放射線性樹脂組成物が基体上で塗膜をなしている感放射線性樹脂組成物。

9. 基体がガラス基板、シリコンウエハーまたは銅張り積層板である上記10に記載の感放射線性樹脂組成物。

10. 基体上に形成された感放射線性樹脂組成物の塗膜を露光し、現像処理を行い、引き続き加熱処理を行うことを特徴とするパターン状膜の形成方法。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

G03F 7/004

H01L 21/027

識別記号

503

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention has little film decrease after pattern shaping, i.e., reduction of thickness, and contrast is related with a good admiration radiation nature resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyimide resin excellent in thermal resistance and an electrical property is used for the interlayer insulation film and protective coat of a semiconductor device. It is performed by the following procedures when forming an interlayer insulation film etc. using polyimide resin. That is, the solution of the polyamic acid which is the precursor of polyimide resin is applied on the front face of a substrate, and the polyimide film is formed by heat-treating this. Subsequently, after preparing admiration radiation \*\*\*\* on a polyimide film front face and forming a predetermined pattern by an exposure (henceforth "exposure") and development of a radiation, the polyimide film which has a predetermined pattern is obtained by performing selective etching of the polyimide film of a substrate.

[0003] However, such a process has a complicated process. Then, development of a heat-resistant sensitive material which can use the pattern-like film formed of admiration radiation \*\*\*\* as an insulating material as it is is desired.

[0004] The photopolymer using the precursor of polyimide as such a heat-resistant sensitive material is known well. For example, what introduced the methacryloyl radical into polyamic acid through an ester bond or ionic bond as a thing using a polyimide precursor (JP,56-38038,A) is known. In this case, although high temperature processing is performed, the dehydration ring closure of the polyamic acid is carried out after image formation and the pattern of polyimide is obtained, the film decrease by dehydration in this case poses a problem.

[0005]

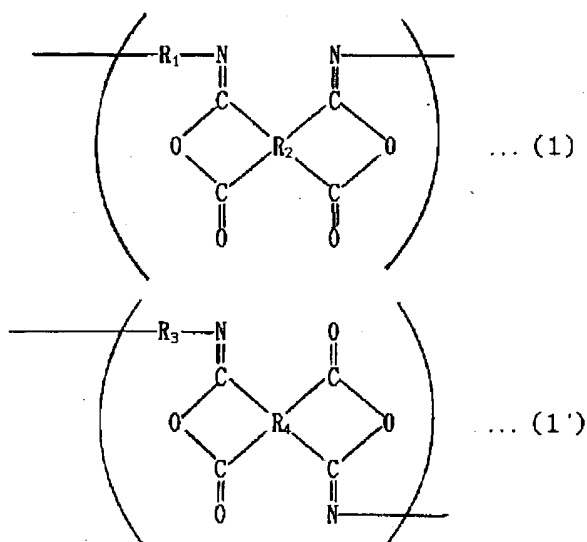
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is offering the admiration radiation nature resin constituent which can form the pattern-like film excellent in the electrical characteristics and the mechanical property which consist of macromolecules which have a heat-resistant imide ring. Other objects of this invention are offering the admiration radiation nature resin constituent which makes it possible to use the pattern-like film which consists of macromolecules which have an imide ring as an insulating material as it is, after forming the pattern-like film. this invention -- being the further -- others -- the object is that the problem of film decrease is solved and contrast offers a good admiration radiation nature resin constituent, when forming the pattern-like film.

[0006]

[Means for Solving the Problem] according to this invention -- the (A) following type (1) -- and/or (1') --

[0007]

[Formula 2]



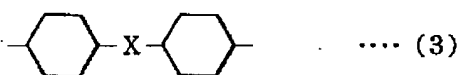
[0008] (The above-mentioned formula (1) And/or (1'), it sets. R1 and R3) it differs, the same or the divalent radical containing a divalent alicycle group machine or the divalent ORGANO siloxane frame is shown, and R2 and R4 are the same -- or it differs and a tetravalent organic radical is shown. It is the main PORIISO imide (it is only hereafter called "PORIISO imide".) repeatedly made into a unit about the unit shown. The compound which presents acidity by (B) exposure (it is hereafter called an "acid generator".) The admiration radiation nature resin constituent to contain is offered, and the above-mentioned object of this invention is attained.

[0009] Hereafter, although this invention is explained in full detail, thereby, other objects, configurations, advantages, and effectiveness of this invention will become clear.

[0010] In said formula (1) and/or (1') the repeat unit shown which constitutes the PORIISO imide in the admiration radiation nature resin constituent of this invention, it differs and R1 and R3 show the same or the divalent radical containing a divalent alicycle group machine or the divalent ORGANO siloxane frame. When R1 and R3 are divalent alicycle group machines, since the admiration radiation nature resin constituent of this invention dissolves in a solvent easily, it becomes the thing excellent in molding workability. As an example of a divalent alicycle group machine, it is following type (2) - (8).

[0011]

[Formula 3]



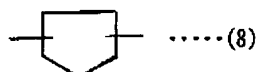
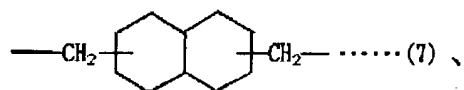
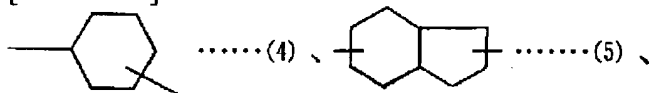
(上記式 (3) 中、Xは  $(CH_2)_m$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-$ 、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$

または  $-\overset{\overset{R_6}{\mid}}{C}-\overset{\underset{R_5}{\mid}}{C}-$  を示す。ここで、mは1～4の整数であり、

$R_5$ および $R_6$ は、同一または異なって、水素原子またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基を示し、かつ $R_5$ および $R_6$ の少なくともいずれか1つは該アルキル基である。)

[0012]

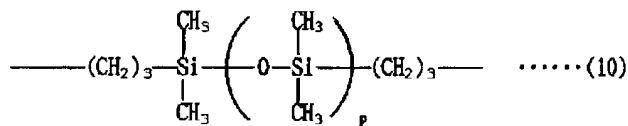
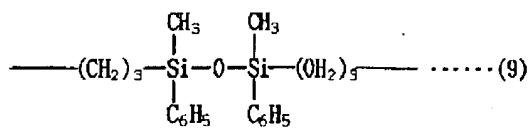
[Formula 4]



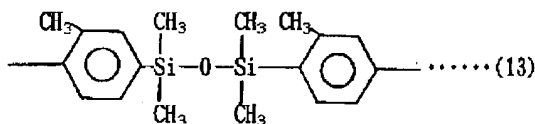
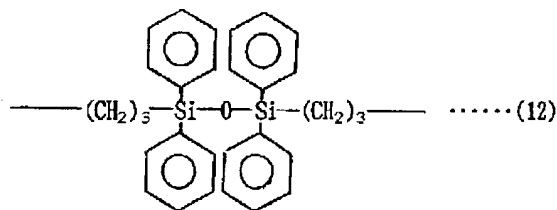
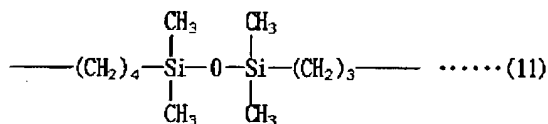
[0013] It can come out, the divalent alicycle group machine shown can be mentioned, and the divalent alicycle group machine preferably shown by said formula [ of carbon numbers 4-20 ] (2) - (8) can be mentioned. Moreover, it is following type (9) - (13) as an example of the divalent radical containing the ORGANO siloxane frame.

[0014]

[Formula 5]



(式中、Pは1～8の整数を示す。)



[0015] The radical which comes out and contains the ORGANO siloxane frame shown can be mentioned. Also in the radical containing these the divalent alicycle group machines and ORGANO siloxane frames, the radical shown by said formula (3) and (4) is more desirable, and especially the radical shown by the radical whose X is a methylene group, and said formula (4) is desirable in said formula (3).

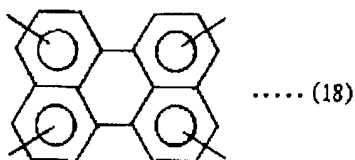
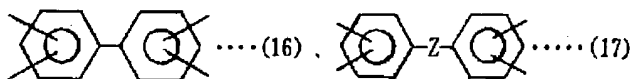
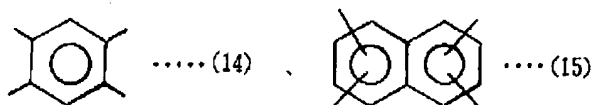
[0016] In the PORIISO imide used by this invention, R1 and R3 existing [ two or more ] can be a radical containing two or more sorts of the divalent alicycle group machines or ORGANO siloxane frames which are different about each.

[0017] Into said formula (1) (1'), as above-mentioned, R2 and R4 can show the same or a difference, and a tetravalent organic radical, for example, they can mention a tetravalent aromatic series radical and a tetravalent alicycle group machine.

[0018] Said formula (1) And (1') what is shown by following type (14) - (18) can be mentioned as a desirable example of the tetravalent aromatic series radical in R2 and R4, and a carbon number is the thing of 6-20 among these still more preferably.

[0019]

[Formula 6]

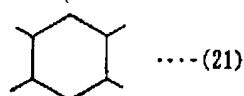
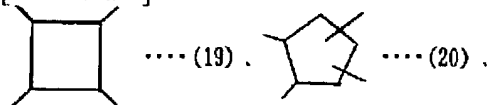


[0020] (Z shows the same divalent radical as X of said formula (3) among said formula (17).)

[0021] What is shown by following type (19) - (23) can be mentioned as a desirable example of the tetravalent alicycle group machine in R2 of said formula (1), and R4 of a formula (1'), and a carbon number is the thing of 4-6 among these still more preferably.

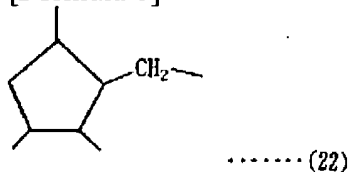
[0022]

[Formula 7]



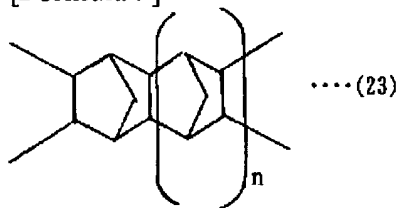
[0023]

[Formula 8]



[0024]

[Formula 9]



[0025] (n is 0 or 1 among said formula (23).)

[0026] Z can mention especially the radical which is -SO2-, -CO-, or hexafluoro isopropylidene as R2 and R4 in the tetravalent radical shown by said formula (17) as a desirable thing.

[0027] In the PORIISO imide used by this invention, Z in the tetravalent radical R2 and R4 of a formula (1) and (1') the repeat unit shown are indicated to be by said formula (17) Furthermore, -CO-, - It is the radical which is SO2- or hexafluoro isopropylidene, and it is very desirable that it is the radical whose X

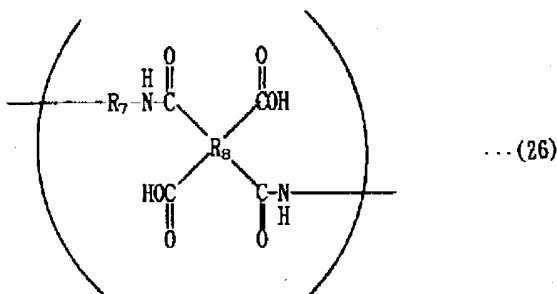
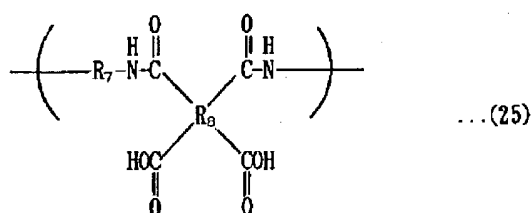
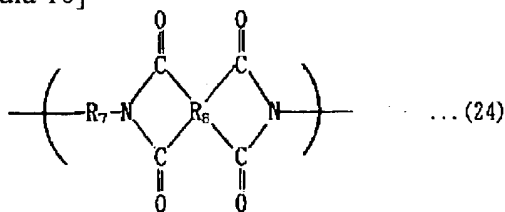
is -CH<sub>2</sub>- in the divalent radical R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub> are indicated to be by the formula (3).

[0028] the PORIISO imide used by this invention -- from said formula (1) and/or (1') the repeat unit shown -- mainly -- becoming -- desirable -- these repeat units -- at least 50-mol% of all repeat units -- more -- desirable -- at least 70-mol % -- it contains.

[0029] The PORIISO imide furthermore used by this invention is usually following type (24) - (26) in a formula (1) and/or (1') the repeat unit shown.

[0030]

[Formula 10]



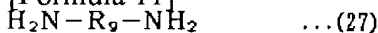
[0031] (R<sub>7</sub> is the case and acceptance of R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub> of said formula (1) and a formula (1') among said formula (24) - (26), and it may be applied including a mode with desirable having indicated R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub>.) moreover, R<sub>8</sub> in aforementioned (24) - (26) is R<sub>2</sub> and R<sub>4</sub>, and acceptance of said formula (1) and a formula (1'), and may be applied including a mode with desirable having indicated R<sub>2</sub> and R<sub>4</sub>. etc. -- the repeat unit shown can be contained.

[0032] Said formula (24) The contents of the repeat unit shown by - (26) are 0.01 - 50-mol% of all the units in PORIISO imide preferably, and are 0.1 - 20-mol % preferably [ it is more desirable and ] to 0.1 - 30-mol % and a pan.

[0033] Moreover, among N-methyl pyrrolidone, the intrinsic viscosity at the time of measuring at 30 degrees C with the concentration of 0.5g/dl is 0.1-20 dl/g, and the PORIISO imide used by this invention is 0.1-10 dl/g preferably. The PORIISO imide used for the admiration radiation nature resin constituent of this invention is the following type (27).

[0034]

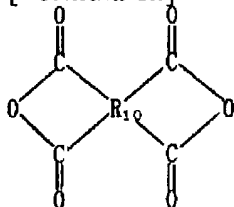
[Formula 11]



[0035] (-- the inside of the above-mentioned formula (27), and R<sub>9</sub> -- said formula (1) -- it is the case and acceptance of R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub>, and and (1') may be applied including a mode with desirable having indicated R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub>.) -- the diamine shown and the following formula (28)

[0036]

[Formula 12]



... (28)

[0037] (Formula [ said ] (1) R10 is the case and acceptance of R2 and R4 which reach (1') among the above-mentioned formula (28).) it may be applied including a mode with desirable having indicated R2 and R4. It is a suitable solvent (it is hereafter called a "polymerization solvent".) about the tetracarboxylic dianhydride shown. It can be made to be able to react in inside, the polyamic acid which is a precursor polymer first can be prepared, and it can manufacture by carrying out a dehydration ring closure succeeding and forming iso imide.

[0038] In case a precursor polymer is prepared, about 0.8-1.2 mols of diamines shown by said formula (27) are used to one mol of tetracarboxylic dianhydride shown by said formula (28).

[0039] Although the amount used to the polymerization solvent of tetracarboxylic dianhydride and diamine can be suitably set up according to various conditions, the total weight of tetracarboxylic dianhydride and diamine is usually 2 - 30 % of the weight preferably one to 50% of the weight to total solution weight. 80 degrees C or less of reaction temperature are usually 0-60 degrees C preferably. Moreover, reaction time is usually 1 - 200 hours.

[0040] The thing in which are inactive and these are made to dissolve to tetracarboxylic dianhydride and diamine as a polymerization solvent used here may be used. The polymerization solvent used preferably is a non-proton system polar solvent like phenol system solvent; or dimethyl sulfoxide like the heterocycle system solvent; phenol like the amide system solvent; pyridine like dimethylformamide, dimethylacetamide, and N-methyl pyrrolidone, picoline, a lutidine, a quinoline, and an isoquinoline, and cresol. These can be used independently and can also be used together two or more sorts. In addition, solvents, such as the ether like aromatic hydrocarbon; dioxane like benzene, toluene, and a xylene, can also be mixed and used to the above-mentioned polymerization solvent.

[0041] The PORIISO imide used for the admiration radiation nature resin constituent of this invention is obtained as PORIISO imide by carrying out the dehydration ring closure of the precursor polymer obtained in this way using an iso imide-ized agent, and forming iso imide. As a desirable iso imide-ized agent which can be used, the acid-anhydride; phosgene like an acetic anhydride and anhydrous trifluoroacetic acid, a thionyl chloride, the chloride; phosphorus trichloride like a para toluenesulfonyl chloride, phosphorous acid triphenyl, phosphorus-compounds; N like a diethyl phosphoric-acid cyanide, N like N-dicyclohexylcarbodiimide, an N-2 permutation carbodiimide, etc. can be mentioned. Especially an acetic anhydride is [ among these ] desirable. These iso imide-ized agents are suitably chosen according to the class of the tetracarboxylic acid anhydride to be used and diamine, and are used. in addition, these iso imide-ized agents -- for example, the precursor polymer 100 weight section -- receiving -- \*\*\*\* for the 10 - 600 weight sections -- things are desirable.

[0042] In order to make progress of a dehydration ring closure easy, further again A trimethylamine, Triethylamine, tributylamine, the third class fatty amine like diisopropyl ethylamine; N,N-dimethylaniline, Aromatic amine like 1 and 8-screw (N and N-dimethylamino) naphthalene; The heterocyclic compound like pyridine, lutidine, quinoline, isoquinoline, 1, and 8-diazabicyclo [5.4.0] undecene etc. is made into an accelerator. For example, to the precursor polymer 100 weight section, the 10 - 400 weight section can be used together with said iso imide-ized agent, and can be used.

[0043] Iso imide-ization by carrying out a dehydration ring closure is carried out by mixing said accelerator with the polymerization catalyst containing a precursor polymer, and making it react if needed [ said / iso imide-ized agent and if needed ]. It is 0-60 degrees C in temperature to perform this reaction in the temperature of 0-100 degrees C desirable still more preferably.



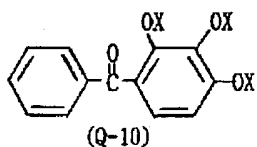
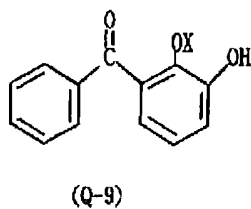
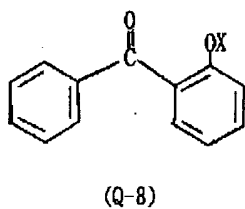
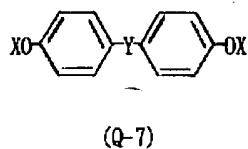
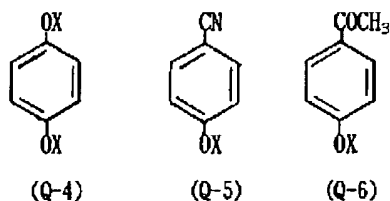
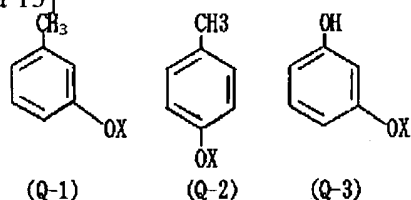
[0044] The PORIISO imide made into the object is recoverable by removing a solvent from the solution of the PORIISO imide obtained in this way under ordinary pressure thru/or reduced pressure at the temperature of 0-150 degrees C. Moreover, the ether system solvent without the active hydrogen of an overlarge fully dehydrated and dried like diethylether and diisopropyl ether; this PORIISO imide solution can be poured out into poor solvents, such as a ketone system solvent like a methyl ethyl ketone, an isobutyl ketone, and methyl isobutyl ketone, and reprecipitation actuation can also recover PORIISO imide.

[0045] The admiration radiation nature resin constituent of this invention contains an acid generator with the PORIISO imide which uses said formula (1) and/or (1') the repeat unit shown as a principal component.

[0046] As an acid generator, the quinone diazide compound shown by the following type (Q-1) - the formula (Q-18) can be mentioned.

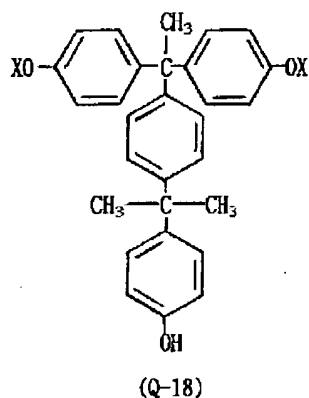
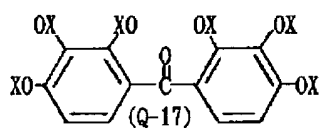
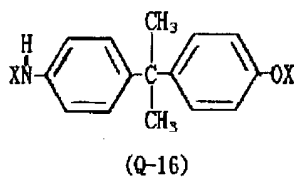
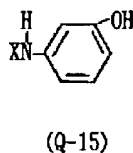
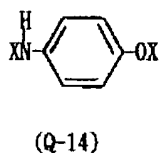
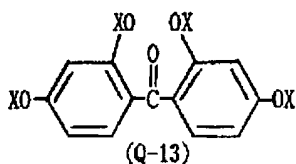
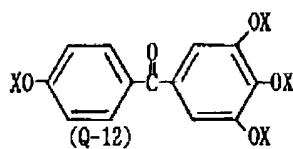
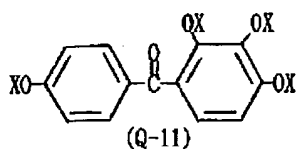
[0047]

[Formula 13]



[0048]

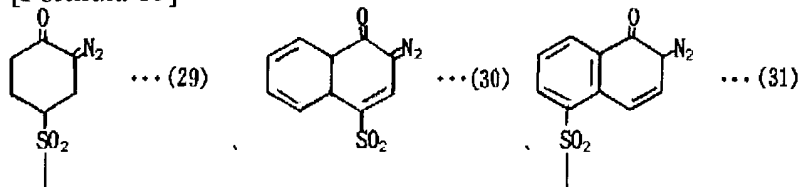
[Formula 14]



[0049] (The inside of the above-mentioned formula (Q-1) - a formula (Q-18) and X are hydrogen atom or following type (29) - (31).)

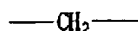
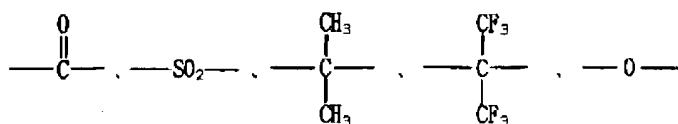
[0050]

[Formula 15]



[0051] Either of the radicals which come out and contain the quinone diazide frame shown is shown. However, in the compound shown by the formula (Q-1) - the formula (Q-18), at least one X is either of the radicals containing the above-mentioned quinone diazide frame. Moreover, the inside of the above-mentioned formula (Q-7) and Y are the following type. [0052]

[Formula 16]



[0053] It comes out and is either of the radicals of bivalence shown.

[0054] As an acid generator, especially the thing whose X is said formula (31) is desirable in said formula (Q-1) - a formula (Q-18).

[0055] It is desirable 5 - 50 weight section and to carry out 5-30 weight section combination especially to said PORIISO imide 100 weight section from a viewpoint which these acid generators suppress the film decrease by heating after exposure smaller, and maintains contrast to fitness more. Moreover, the energy of a radiation can be absorbed to an acid generator, the energy can be transmitted to an acid generator, and the sensitizer which shows the operation which makes the yield of an acid increase by that cause can be combined.

[0056] The reason the pattern-like film is formed with the admiration radiation nature resin constituent of this invention is presumed as follows. That is, since the acid generator of alkali insolubility changes with exposure to the indene carboxylic acid of alkali fusibility through a ketene, the admiration radiation nature resin constituent of this invention containing an acid generator becomes easy to melt into an alkaline water solution by exposure. Moreover, the acid generator which changed to the indene carboxylic acid comes to present acidity, and, as a result, the decomposition to the polyamic acid of PORIISO imide is promoted further. A difference arises in the solubility of the exposure section and the unexposed section as mentioned above, and the effective development according to the class of developer is attained.

[0057] How to form the pattern-like film using the PORIISO imide and the acid generator which were explained above is explained below.

[0058] First, the solution (only henceforth "sensitization liquid") which consists of PORIISO imide, an acid generator, and a solvent is prepared. This sensitization liquid can contain the polymerization solvent used when preparing a precursor polymer as it is.

[0059] As a solvent, to said polymerization solvent, in addition, chloroform, dichloromethane, 1,1-dichloroethane, 1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, 1, 1 and 1, 2-tetrachloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, pentachloroethane, hexachloroethane, 1,1-dichloroethylene, 1,2-dichloroethylene, a trichloroethylene, Tetrachloroethylene, a chlorobenzene, o-dichlorobenzene, m-dichlorobenzene, The halogen system solvent like p-dichlorobenzene and 1,2,4-trichlorobenzene; An anisole, 1,4-dioxane, a tetrahydrofuran, diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol diethylether, the \*\*\*\* ethers solvent of diethylene-glycol dibutyl ETERUNO; ethoxy ethyl propionate, ethyl lactate, isoamyl acetate, the ester solvent like ethyl acetate, etc. can be mentioned. these solvents are independent -- it is -- it can use together and use.

[0060] It is suitable for especially the solid content concentration of sensitization liquid to be adjusted one to 70% of the weight, so that it may become 3 - 50 % of the weight. It applies with means, such as revolution spreading, immersion, and fuel spray, on support substrates, such as a glass substrate, a silicon wafer, and a copper-clad laminate, for example, it dries at 50-110 degrees C, and let this sensitization liquid be a paint film.

[0061] Although the thickness of a paint film can be adjusted in 1-200 micrometers with a spreading means, the solid content concentration of sensitization liquid, viscosity, etc., it is appropriate for it to apply so that it may be set to 3-50 micrometers. Subsequently, after drying the applied paint film, it exposes through a pattern mask, and according to the request after exposure, a 1 - 10-minute about room and afterbaking are performed at 100-200 degrees C. As a radiation in the case of exposure, ultraviolet rays, a visible ray, an electron ray, an X-ray, far ultraviolet rays, etc. can be used. Then, the pattern-like

film of a positive type is obtained by carrying out dissolution clearance of the exposure part with a developer.

[0062] The pattern-like film which is used in case the polymerization solvent used for preparing the precursor polymer of PORIISO imide as said developer is included and sensitization liquid is prepared and which could mention the already described solvent and was developed by these becomes a negative mold. the solvent which includes these polymerization solvents is independent -- it is -- two or more sorts can be used together and it can use as a developer. The mixed solution of the solvent which furthermore includes these polymerization solvents, and the poor solvents (for example, a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, benzene, an acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, cyclopentanone, toluene, a xylene, methyl cellosolve, water, etc.) of a precursor polymer (polyamic acid) can also be used as a developer.

[0063] In addition, the water solution of basic compounds, such as monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, a sodium carbonate, potassium carbonate, and sodium phosphate, or a mixed solution with said solvent can also be used as a developer. Here, the concentration of the water solution of a basic compound is usually 0.5 - 10 % of the weight preferably 0.1 to 20% of the weight. The amount of [ in the case used of mixing the water solution of the above-mentioned poor solvent or a basic compound with said solvent ] is below 90 weight sections to said solvent 100 weight section.

[0064] The rinse of the pattern-like film formed of development is carried out by the rinse, and a developer is removed. As a rinse, a developer and the good solvent of a miscibility, for example, a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, benzene, toluene, a xylene, methyl cellosolve, water, etc. are used. These are independent or can use two or more sorts together. Thus, the pattern-like film obtained turns into pattern-like film which has thermal resistance by further 150-450-degree C heat-treatment when an iso imide ring carries out a rearrangement to an imide ring.

[0065]

[Example] Hereafter, this invention is not restricted by these examples although an example explains this invention to a detail more. In addition, % in an example is weight criteria.

[0066] N-methyl pyrrolidone (it abbreviates to "NMP" hereafter.) 50g which dehydrated was added having dried the flask of 200ml of example 1 content volume, and carrying out the nitrogen purge of the inside of a flask subsequently. This content moisture content of NMP was 8 ppm. Diaminohexylmethane (it abbreviates to "DADCM" hereafter.) 4.2072g (0.020 mols) was added to this, it stirred to it by the stirring aerofoil made from Teflon, and the whole quantity was dissolved in it. Subsequently, 3, 3', and 4 and 6.4444g (it abbreviates to "BTDA" hereafter.) (0.020 mols) of 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride were added, stirring the inside of a flask. It stirred at the room temperature after that for 24 hours, and the polyamic acid solution was obtained.

[0067] 14.293g (0.14 mols) of acetic anhydrides and pyridine 17.402g (0.22 mols) were dropped in 30 minutes, purging nitrogen in a flask, after adding and diluting NMP20g in this polyamic acid solution. After the completion of dropping, it stirred at the room temperature for 6 hours, and iso imide-ization by the dehydration ring closure was performed. Then, in addition, the polymer was gradually settled to methyl-isobutyl-ketone 2000ml which fully dehydrated this solution. the unit shown by 97.9-mol % and said type (24) - (26) in said formula (1) and/or (1') the repeat unit shown by carrying out separation extraction of the polymer which precipitated, and drying in a 60-degree C vacuum dryer for 10 hours -- 2.1-mol % -- white PORIISO imide 7.0g which it has was obtained. The intrinsic viscosity (it measures at 30 degrees C among a NMP solvent) of the obtained PORIISO imide was 0.52 dl/g.

[0068] Obtained PORIISO imide 2.0g was dissolved in NMP14.0g, 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone -1, and 0.4g (it abbreviates to "Q-10-1" below) (amount which is equivalent to 20 weight sections to the PORIISO imide 100 weight section) of 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonates were further added as an acid generator, and it considered as uniform sensitization liquid. The spin coat of this sensitization liquid was carried out on the silicon wafer, it dried at 90 degrees C, and the paint film of 7.0 micrometers of thickness was obtained. The thickness at this time is called initial thickness.

[0069] The ultraviolet rays from a high-pressure mercury-vapor lamp were irradiated two times 400

mJ/cm through the pattern mask at this paint film. Then, after heating for 5 minutes at 100 degrees C, negatives were developed in the tetramethylammonium hydroxide water solution 3%. After development, when the rinse was performed and it dried with water, the clear pattern-like film was obtained.

[0070] Subsequently, heat treatment was performed for this pattern-like film for 300 degrees C and 5 minutes under nitrogen-gas-atmosphere mind. When the thickness after heat treatment was measured, thickness was 5.1 micrometers and the rate of residual thickness (thickness after heat treatment to initial thickness comparatively) was 73%.

[0071] In two to example 4 example 1, except having used 0.020 mols of tetracarboxylic acid diacid anhydrides shown in a table 1 instead of BTDA, the polyamic acid solution was obtained on the same conditions as an example 1, subsequently iso imide-ization by the dehydration ring closure was performed, and the PORIISO imide of the intrinsic viscosity shown in a table 1 was obtained. In addition, (%) was as [ being shown in a table 1 ] the formula in [ PORIISO imide all ] a unit (1), and/or (1') the unit shown comparatively. The acid generator (amount which is equivalent to 20 weight sections to the PORIISO imide 100 weight section) hereafter shown in a table 1 like the example 1 was added, uniform sensitization liquid was prepared, the spin coat was carried out on the silicon wafer, desiccation, exposure, heating, and development were performed, and it heat-treated further. The rate of residual thickness was shown in a table 1.

[0072] In example 5 example 1, except having used 1 and 4-cyclohexanediamine (it abbreviating to "CHDA" below.) 0.02mol instead of DADCM, the polyamic acid solution was obtained on the same conditions as an example 1, and the PORIISO imide which subsequently performed iso imide-ization by the dehydration ring closure, and was shown in a table 1 was obtained. The acid generator (amount which is equivalent to 20 weight sections to the PORIISO imide 100 weight section) hereafter shown in a table 1 like the example 1 was added, uniform sensitization liquid was prepared, the spin coat was carried out on the silicon wafer, desiccation, exposure, heating, and development were performed, and it heat-treated further. The rate of residual thickness was shown in a table 1.

[0073] The code used for a table 1 is as follows.

Acid-anhydride BTDA: 3, 3', 4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride 6FDA:4, 4' - 4'4 [ 4, ]'-biphenyl tetracarboxylic-dianhydride alicycle group Diamine DADCM: (Hexafluoro isopropylidene) the JIFUTARU acid 2 -- anhydride DSDA:3, 3', and 4 -- [ - diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride BPDA:3, 3', and ] 4 and 4'-diaminohexylmethane CHDA: 1, 4-cyclohexanediamine acid generator Q-10-1 : 1 of a 2, 3, 1 of 4-trihydroxy benzophenone, 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate Q-11-1:2, 3 and 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone, the 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate Q-18-1:1, 1-JI 1 of (4-hydroxyphenyl)-1-[4-{1-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl} ethyl phenyl] ethane, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate [0074]

[A table 1]

表1 ポリイソイミド感光材の残存膜厚率

実施例	テトラカルボン酸無水物	脂環族ジアミン	ポリイソイミド全単位中の式 (1) および/または (1)' で示される単位の割合 (%)	ポリイソイミドの固有粘度 (d l / g)	酸発生剤	初期膜厚 (μm)	残存膜厚率 (%)
1	BTDA	DADCM	97.9	0.52	Q-10-1	7.0	73
2	6FDA	DADCM	99.5	0.58	Q-18-1	7.5	77
3	DSDA	DADCM	95.8	0.51	Q-11-1	6.8	79
4	BPDA	DADCM	96.9	0.56	Q-11-1	7.2	78
5	BTDA	CHDA	97.7	0.48	Q-10-1	6.2	76

[0075]

[Effect of the Invention] Since it consists of macromolecules which have a heat-resistant imide ring, the pattern-like film formed from the admiration radiation nature resin constituent of this invention is excellent in electrical characteristics and a mechanical property, and can be used as an insulating material as it is. And in case the above-mentioned pattern-like film is formed, the problem of film decrease is solved remarkably and contrast is also good.

[0076] It writes to below in addition about the formation approach of the pattern-like thin film using the desirable mode of the admiration radiation nature resin constituent of this invention explained in full detail above, and this admiration radiation nature resin constituent.

1. Admiration radiation nature resin constituent formula (1), and (1') said R1 and R3 which can be set are divalent alicycle group machines and/or cyclo hexylenes which are shown by said formula (3).  
[ whose ]
2. Admiration radiation nature resin constituent formula (1), and (1') said R2 and R4 which can be set are tetravalent organic radicals shown by said formula (17) whose Z is -SO<sub>2</sub>-, -CO-, or hexafluoro isopropylidene. [ whose ]
3. In all the units in PORIISO imide, said formula (1) and/or (1') the repeat unit shown are more than 50 mol % and the admiration radiation nature resin constituent which occupies 70-mol % above more preferably.
4. Admiration radiation nature resin constituent whose compounds (acid generator) which present acidity by exposure of radiation are 1 and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonates.
5. An acid generator is 5 - 50 weight section and the admiration radiation nature resin constituent by which 5-30 weight section combination is carried out more preferably to the PORIISO imide 100 weight section.
6. Admiration radiation nature resin constituent whose admiration radiation nature resin constituent has shape of uniform solution including solvent.
7. Solid content concentration is the admiration radiation nature resin constituent of the shape of a solution given in the above 8 it is [ above ] 3 - 50 % of the weight more preferably one to 70% of the weight.
8. Admiration radiation nature resin constituent with which admiration radiation nature resin constituent is making paint film on base.
9. Admiration radiation nature resin constituent given in the above 10 whose base is glass substrate, silicon wafer, or copper-clad laminate.
10. The formation approach of the pattern-like film characterized by exposing the paint film of the admiration radiation nature resin constituent formed on the base, performing a development, and heat-treating succeedingly.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

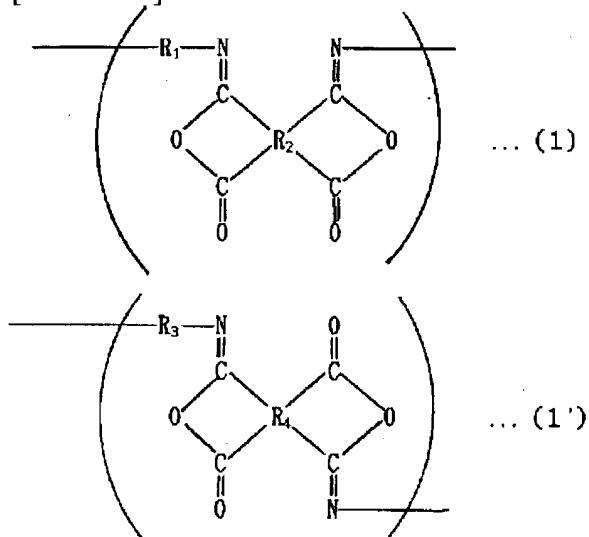
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) the following type (1) -- and/or (1') --

[Formula 1]



(R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub> into the above-mentioned formula (1) (1')) it differs, the same or the divalent radical containing a divalent alicycle group machine or the divalent ORGANO siloxane frame is shown, and R<sub>2</sub> and R<sub>4</sub> are the same -- or it differs and a tetravalent organic radical is shown. The admiration radiation nature resin constituent characterized by containing the compound which presents acidity for the unit shown by the main PORIISO imide repeatedly made into a unit, and the exposure of the (B) radiation.

[Translation done.]